

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319386
(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.CI.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-123534

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : YAMAGUCHI AKIRA

KOMARU TOKUO

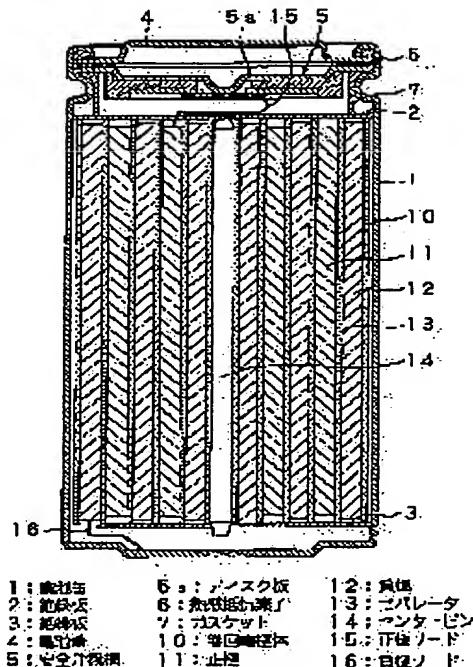
NAGAMINE MASAYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make an excellent low temperature characteristic and overcharge safety compatible.

SOLUTION: This secondary battery is provided with a positive electrode 11, a negative electrode 12, a nonaqueous electrolyte and a separator 13. The separator 13 is layered with plural layers comprising porous material having micropores, at least two layers out of the layers comprising the porous material are different in porosities, and an average pore diameter of the micropores in the layer of the highest porosity out of the layers different in the porosities is larger than an average pore diameter of the micropores in the layer of the lowest porosity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-319386
(P2002-319386A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51)Int.Cl.
H 01 M 2/16
10/40

識別記号

F I
H 01 M 2/16
10/40

テ-マ-ト(参考)
P 5 H 0 2 1
L 5 H 0 2 9
Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全14頁)

(21)出願番号 特願2001-123534(P2001-123534)

(22)出願日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山口 晃
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
一福島株式会社内

(72)発明者 小丸 篤雄
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
一福島株式会社内

(74)代理人 100067736
弁理士 小池 晃 (外2名)

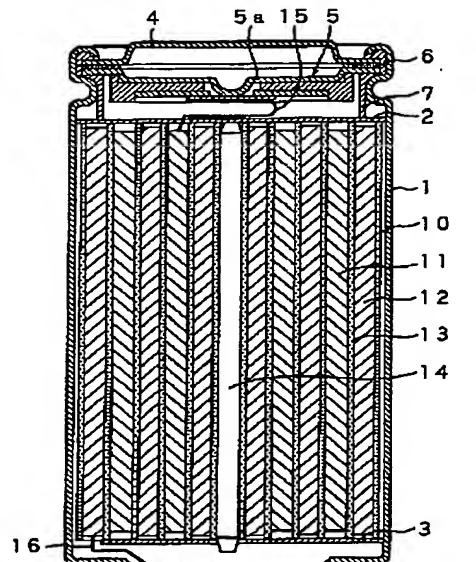
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 良好な低温特性と過充電安全性を両立した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極11と、負極12と、非水電解質と、セパレータ13とを備え、上記セパレータ13は、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大とされる。



1: 電池缶 5a: ディスク板. 12: 負極
2: 括弧板 6: 熱抵抗板 13: セパレータ
3: 電極板 7: ガスケット 14: センターピン
4: 電池蓋 10: 参照電極体 15: 正極リード
5: 安全弁構造 11: 正極 16: 負極リード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備え、

上記セパレータは、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大とされることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 上記最も空隙率の低い層の空隙率をAとし、上記最も空隙率の高い層の空隙率をBとしたとき、上記最も空隙率の高い層の空隙率に対する上記最も空隙率の低い層の空隙率の割合(A/B)が、44%～93%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 上記最も空隙率の低い層の空隙率Aが、20%～40%の範囲であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 上記最も空隙率の高い層の空隙率Bが、45%～60%の範囲であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 上記最も空隙率の低い層の厚みが、上記セパレータの厚みの2%～55%の範囲であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 上記最も空隙率の低い層と上記最も空隙率の高い層とが同一材料からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 上記最も空隙率の低い層と上記最も空隙率の高い層とが異なる材料からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 上記微多孔を有する多孔質材料からなる層のうち少なくとも1層が、樹脂材料を塗布、乾燥して形成されたことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 上記多孔質材料が、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池に関する。詳しくは、セパレータが2層以上の多層構造を有する非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR(Video Tape Recorder)、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、電子技術のめざましい進歩により、これら電子機器の小型・軽量化が次々と実現されている。そして、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池についてエネルギー

一密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】その中でも、例えばリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解質二次電池であるニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待されている。このようなりチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用のセパレータとしては、高分子量ポリエチレン、高分子量ポリプロピレンなどに代表されるようなポリオレフィン微多孔膜が広く使用され10 ている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これら非水電解質二次電池に用いられているポリオレフィン微多孔膜は、その材料によって異なるが、平均孔径が1μm～0.05μm程度であり、空隙率が45%程度のものが広く用いられている。そして、非水電解質二次電池では、セパレータがこのような微多孔を有することにより、電池の充放電時にリチウムイオンが正極と負極との間を移動することが可能とされている。

【0005】また、このようなポリオレフィン微多孔膜は、例えば非水電解質二次電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合には、吸熱反応を起こして溶融し、これにより微多孔が閉塞されて電流が流れなくなるというシャットダウン効果を有している。

【0006】しかしながら、ポリオレフィン微多孔膜からなるセパレータの空隙率が高い場合には、シャットダウン温度に達してからセパレータの孔を完全に閉塞するのにある程度の時間を要するため、この間に電池内部温度がさらに上昇してしまいセパレータのメルトダウン温度30 に達すると溶融流出してしまう虞がある。この場合には、非水電解質二次電池では、正極と負極との物理的な接触によるショートが起こる虞がある。

【0007】そこで、セパレータの空隙率は低く設定することが好ましいが、セパレータの空隙率を低く設定した場合には、非水電解質二次電池の充放電時にリチウムイオンが正極と負極との間を移動しづらくなり、低温特性が劣化してしまう。

【0008】したがって、良好な低温特性を有するとともに、過充電安全性に優れた非水電解質二次電池は、未だ確立されていないのが現実である。

【0009】そこで、本発明は、上述した従来の実情に鑑みて創案されたものであり、良好な低温特性と過充電安全性を両立した非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解質とセパレータとを備え、セパレータは、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空50 うち少くとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空

隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大きとされることを特徴とするものである。

【0011】以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池においては、セパレータは、少なくとも空隙率の異なる2層を備えて構成され、これらの層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が、最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径と比較して大きいものとされている。

【0012】ここで、空隙率の異なる層のうち最も空隙率の高い層においては、微多孔平均孔径が大きく、空隙率が高いことにより、非水電解質二次電池の充放電時にイオンの正極、負極間の移動が良好なものとされる。

【0013】また、空隙率の異なる層のうち最も空隙率の低い層においては、微多孔平均孔径が小さく、空隙率が低いことにより、非水電解質二次電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合においても短時間に微多孔が閉塞されるため、優れたシャットダウン効果を発揮する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照して詳説する。図1に本発明を適用した非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の断面構成を示す。この非水電解質二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1の内部に、帯状の正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回された巻回電極体10を有している。電池缶1は、例えば、ニッケルのメッキがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放されている。電池缶1の内部には、巻回電極体10を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板2、3がそれぞれ配置されている。

【0015】電池缶1の開放端部には、電池蓋4と、この電池蓋4の内側に設けられた安全弁機構5及び熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient:PTC素子)6とが、ガスケット7を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶1の内部は密閉されている。電池蓋4は、例えば、電池缶1と同様の材料により構成されている。安全弁機構5は、熱感抵抗素子6を介して電池蓋4と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板5aが反転して電池蓋4と巻回電極体10との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子6は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット7は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0016】巻回電極体10は、例えばセンターピン1

4を中心にして巻回されている。巻回電極体10の正極11には、アルミニウム(A1)などによる正極リード15が接続されており、負極12には、ニッケルなどによる負極リード16が接続されている。正極リード15は、安全弁機構5に溶接されることにより電池蓋4と電気的に接続されており、負極リード16は、電池缶1に溶接され電気的に接続されている。

【0017】正極11は、例えば、正極合剤層と正極集電体層により構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0018】正極合剤層は、正極活物質と、結着剤と、さらに必要に応じて黒鉛などの導電材を含んで構成される。ここで正極活物質は、作製する電池の種類により異なり、特に限定されるものではない。例えば、正極活物質は、リチウム電池あるいはリチウムイオン電池を作製する場合、リチウムの吸収放出が可能な材料であれば特に限定されることはない。このような材料としては、例えば $Li(Mn(z-x-y)LiMy)O_4$ (式中、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Sn, Sb, In, Nb, Mo, W, Y, Ru及びRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種類の元素である。また、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ である。)で表されるスピネル系リチウムマンガン複合金属酸化物や、一般式 $LiMO_2$ (式中、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上元素である。)で表されるリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物や、Liを含んだ層間化合物等を使用することができる。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiN_xCo_{1-x}O_2$ (式中、 $0 < x < 1$ である。)、 $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種を併せて使用しても良い。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0019】負極12は、例えば正極11と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属薄により構成されている。負極合剤層は、例えば、リチウム金属、 $LiAl$ 等のリチウム合金又はリチウム金属電位を基準として例えば2V以下の電位でリチウムをドープ・脱ドープ可能な負極材料のいずれか1種又は2種以上を含んで構成されており、必要に応じてさらに、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0020】また、リチウムをドープ・脱ドープ可能な負極材料としては、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものという。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タンクス滕あるいは酸化スズ等の比較的卑な電位でリチウムをドープ・脱ドープする酸化物などが挙げられ、その他窒化物等も同様に使用可能である。そして、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリーアーフィニレン等の導電性高分子材料が挙げられる。また、リチウムと合金を形成可能な金属及びその合金も使用可能である。

【0021】セパレータ13は、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大とされることを特徴とするものである。

【0022】すなわち、このセパレータ13は、微多孔平均孔径が小さく最も空隙率の低い多孔質材料からなる層（以下、低空隙率層と呼ぶ。）と、微多孔平均孔径が大きく最も空隙率の高い多孔質材料からなる層（以下、高空隙率層と呼ぶ。）の少なくとも2層の層が積層されてなるものである。

【0023】ここで、低空隙率層においては、微多孔の平均孔径が小さいものとされている。セパレータは、例えば電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合には、吸熱反応を起こして溶融して微多孔が閉塞される。そして、この低空隙率層は、微多孔の平均孔径が小さいものとされており、また空隙率が低くされていることにより、短時間で微多孔を閉塞することができるため、優れたシャットダウン効果を発揮することができる。

【0024】このような効果を得るために、微多孔の平均孔径は、0.03μm～0.2μm程度であることが好ましい。

【0025】そして、セパレータ13は、その構成要素として上述した低空隙率層を備えることにより、電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合においても短時間に微多孔を閉塞することが可能とされるため、優れたシャットダウン効果を発揮することができ、過充電安全性に優れたものとされる。

【0026】一方、高空隙率層においては、微多孔の平均孔径が低空隙率層と比較して大きく、また空隙率が高

くされている。これにより、高空隙率層は、電池の充放電時にリチウムイオンの正極、負極間の移動が良好なものとされる。

【0027】このような効果を得るために、高空隙率層の微多孔の平均孔径は、0.1μm～1μm程度であることが好ましい。

【0028】そして、セパレータ13は、その構成要素として上述した高空隙率層を備えることにより、イオン伝導性の良好なものとされ、優れた低温特性を備えたものとされる。

【0029】したがって、セパレータ13は、その構成要素である低空隙率層と高空隙率層とにそれぞれ異なる機能を持たせることにより、上述した低空隙率層の有する利点と、高空隙率層の有する利点とを兼ね備えたものとされる。

【0030】すなわち、セパレータ13は、優れた過充電安全性及び優れた低温特性とを兼ね備えたものとされ、過充電安全性及び低温特性とに優れた非水電解質二次電池を実現することが可能となる。

【0031】ここで、上述した低空隙率層の空隙率をAとし、高空隙率層の空隙率をBとしたとき、高空隙率層の空隙率に対する低空隙率層の空隙率の割合A/B（以下、空隙率比A/Bと略称する）は、百分率表示で44%～93%の範囲であることが好ましい。空隙率比A/Bが44%未満である場合、すなわち、高空隙率層の空隙率に対して低空隙率層の空隙率が低すぎる場合には、低温環境時におけるリチウムイオンの移動が妨げられてしまうため、非水電解質二次電池の低温特性が低下してしまう。

【0032】また、空隙率比A/Bが93%よりも大とされる場合、すなわち、高空隙率層の空隙率に対して低空隙率層の空隙率が高すぎる場合には、電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合において、微多孔を閉塞する速度が低下してしまうため、シャットダウン効果を発揮することができず、過充電安全性が十分に得られない。

【0033】ここで、低空隙率層の空隙率は、20%～40%の範囲であることが好ましい。低空隙率層の空隙率が低すぎる場合には、低温環境時におけるリチウムイ

40

オンの移動が妨げられてしまうため、非水電解質二次電池の低温特性が低下してしまう虞がある。一方、高空隙率層の空隙率が高すぎる場合には、電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合において、微多孔を閉塞する速度が低下してしまうため、シャットダウン効果を発揮することができず、過充電安全性が十分に得られない虞がある。

【0034】また、高空隙率層の空隙率は、45%～60%の範囲であることが好ましい。高空隙率層の空隙率が低すぎる場合には、低温環境時におけるリチウムイオンの移動が妨げられてしまうため、非水電解質二次電池

の低温特性が低下してしまう虞がある。一方、高空隙率層の空隙率が高すぎる場合には、電池が過充電され、電池の内部温度が上昇した場合において、微多孔を閉塞する速度が低下してしまうため、シャットダウン効果を発揮することができず、過充電安全性が十分に得られない虞がある。

【0035】また、本発明においては、セパレータ13は、低空隙率層と高空隙率層との2層の微多孔膜のみからなる必要はなく、多孔質材料からなる層が複数積層してなるものであれば良い。この場合には、セパレータを構成する複数層のうち最も空隙率の低い層が、上述した低空隙率層に該当し、最も空隙率が高い層が高空隙率層に該当する。そして、この場合においても、低空隙率層の空隙率、高空隙率層の空隙率、及び低空隙率層の空隙率と高空隙率層の空隙率の比A/Bは、それぞれ上述した所定の範囲とすることが好ましい。

【0036】また、このような低空隙率層及び高空隙率層を構成する材料としては、特に限定されることなく、通常、この種の非水電解質二次電池のセパレータに用いることができる材料であればいずれのものも用いることができる。そして、その中でもポリオレフィンを好適に用いることができる。

【0037】さらに、低空隙率層と高空隙率層とは、同一材料から形成されても良く、また、異なる材料から形成されても良い。本発明においては、低空隙率層と高空隙率層との空隙率、及びその比率、そして微多孔の平均孔径の大小が重要であり、多孔質材料が限定されるものではない。

【0038】また、低空隙率層の厚みは、セパレータ13の厚みの2%～55%の範囲であることが好ましい。低空隙率層の厚みがセパレータ13の厚みの2%未満である場合には、セパレータ13における低空隙率層の存在比率が少なすぎるため、良好なシャットダウン効果を得ることができず、過充電時の電池温度は従来と同様の温度まで上昇してしまい、良好な過充電安全性を得ることができない。また、低空隙率層の厚みがセパレータ13の厚みの55%よりも大である場合には、セパレータ13における低空隙率層の存在比率が多すぎるため、低温環境時におけるリチウムイオンの移動が妨げられてしまうため、非水電解質二次電池の低温特性が低下してしまう。

【0039】また、セパレータ13は、従来公知の手法により作製したもの、例えば多孔質材料からなるフィルムを積層したものを用いることができるほか、セパレータ13を構成する複数層のうち少なくとも1層を樹脂材料、例えばポリフッ化ビニリデン等を、複数層の他の1層上に塗布、乾燥させて形成したものを用いることが可能である。このようにして作製したセパレータを用いることにより、セパレータ13の厚みを薄くすることが可能となる。

【0040】このセパレータ13には、液状の非水電解質である非水電解液が含浸されている。この非水電解液は、非水溶媒に電解質として例えばリチウム塩が溶解されたものである。非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸メチルや酢酸エチル等の酢酸エステル、酩酸エステルあるいはプロピオン酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチルなどが好ましく、これらのうちのいずれか1種又は2種以上を混合して用いられている。

【0041】リチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiCl、LiBrなどがあり、これらのうちのいずれか1種又は2種以上が混合して用いられている。

【0042】以上のように構成された非水電解質二次電池は次のように作用する。

【0043】この非水電解質二次電池では、充電を行うと、例えば、正極11からリチウムイオンが離脱し、セパレータ13に含浸された電解質を介して負極12に吸収される。放電を行うと、例えば負極12からリチウムイオンが離脱し、セパレータ13に含浸された電解質を介して正極11に吸収される。

【0044】この非水電解質二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0045】まず、例えば、マンガン含有酸化物と、ニッケル含有酸化物と、必要に応じて導電剤及び結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極11を作製する。

【0046】次いで、例えば、負極材料と、必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極12を作製する。

【0047】続いて、正極集電体層に正極リード15を溶接などにより取り付けるとともに、負極集電体層に負極リード16を溶接などにより取り付ける。その後、正

極11と負極12とをセパレータ13を介して巻回し、正極リード15の先端部を安全弁機構5に溶接するとともに、負極リード16の先端部を電池缶1に溶接して、巻回した正極11及び負極12を一对の絶縁板2、3で挟み電池缶1の内部に収納する。

【0048】ここで、セパレータとしては、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大とされたものを用いる。

【0049】次いで、正極11及び負極12を電池缶1の内部に収納したのち、非水電解液を電池缶1の内部に注入し、セパレータ13に含浸させる。

【0050】その後、電池缶1の開口端部に電池蓋4、安全弁機構5及び熱感抵抗素子6をガスケット7を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した非水電解質二次電池が形成される。

【0051】また、上記において、正極、負極の作製方法は特に限定されることはない。すなわち、活物質に公知の結着剤等を添加し、溶剤を加えて塗布する方法、活物質に公知の結着剤等を添加し、加熱して塗布する方法、活物質単独あるいは導電性材料、さらには結着剤と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法等、種々の方法を用いることができる。あるいは、結着剤の有無にかかわらず、活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより強い強度を有した電極を作製することも可能である。

【0052】また、上記においては、正極と負極とをセパレータを介して巻回したが、正負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に巻回する方法、電極とセパレータとを順次積層する方法等も使用可能である。

【0053】以上、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は上述の記載に限定されることはなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0054】したがって、上記においては、巻回構造を有する円筒型の非水電解質二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する円筒型の非水電解質二次電池についても適用することができる。また、電池の形状についても円筒形に限定されることはなく、円筒型以外のコイン型、ボタン型、角型あるいはラミネットフィルムの内部に電極素子が封入された型などの種々の形状を有する非水電解質二次電池についても同様に適用することができる。

【0055】また、上記においては、非水電解質として電解質塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、電解質を含有させた固体電解質、高分子材料に、電解質塩を非水溶媒に溶解させた非水電解液

を含浸させたゲル状電解質のいずれも用いることができる。

【0056】例えば固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いることができる。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩と、それを溶解する高分子化合物とからなり、その高分子化合物としては、例えばポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エスチル系、アクリレート系などを単独、又は分子中に共重合もしくは混合して用いることができる。

【0057】ゲル状電解質に用いる電解質としては、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiCl、LiBrなどのリチウム塩を用いることができ、これらのうちのいずれか1種又は2種以上を混合して用いることができる。なお、電解質塩の添加量は、良好なイオン伝導度が得られるように、ゲル状電解質中の非水電解液における濃度が0.8~2.0mol/lとすることが好ましい。

【0058】また、ゲル状電解質に用いる非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピレン酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2,4-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、4-ブロモベラトロール等を単独、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0059】そして、ゲル状電解質に用いる高分子材料としては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子を用いることができる。このような高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンの共重合体、ポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-CO-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることができる。

【0060】ここで、ポリフッ化ビニリデンの共重合体の共重合モノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレンやテトラフルオロエチレン等を用いることができる。そして、ゲル電解質としてポリフッ化ビニリデンを用いる場合には、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ四フッ化エチレン等と共重合された多元系高分子からなるゲル状電解質を用いることが好ましい。このような多元系高分子を用いることにより、機械的強度の高いゲル状電解質を得ることができる。

【0061】さらに、ポリフッ化ビニリデン及びポリヘ

キサフルオロプロピレンと共に重合された多元系高分子を用いることがより好ましい。このような多元系高分子を用いることにより、より機械的強度の高いゲル状電解質を得ることができる。

【0062】また、ゲル状電解質に用いる高分子材料としては、ポリエチレンオキサイドやポリエチレンオキサイドの共重合体などのエーテル系高分子も用いることができる。ここで、ポリエチレンオキサイドの共重合体の共重合モノマーとしては、例えば、ポリプロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等を用いることができる。

【0063】また、ゲル状電解質に用いる高分子材料としては、ポリアクリロニトリルやポリアクリロニトリルの共重合体も用いることができる。ポリアクリロニトリルの共重合体の共重合モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等を用いることができる。さらに、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメチルアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂等を用いることができる。

【0064】そして、上記のものの中でも特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0065】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。なお、以下の実験におけるセパレータの空隙率は、水銀ポリシーメーター「アマスター33P」(ユアサアイオニック社製)で測定し、細平均孔径に対する水銀量と圧力から得られる細孔分布曲線から求めた。

【0066】<サンプル1>サンプル1では、以下のようにして非水電解質二次電池を作製した。まず、正極を以下のようにして作製した。

【0067】まず、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、この混合物を空気中において、850°Cの温度で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のピークと良く一致していた。

【0068】次に、このLiCoO₂を粉碎し、平均粒径が5μmの粉末とした。そして、このLiCoO₂粉末9.5重量部と炭酸リチウム粉末5重量部とを混合して混合物を得た。さらに、この混合物9.1重量部と、導電剤6重量部と、結着剤3重量部とを混合して正極合剤を調製した。ここで、導電剤には鱗片状黒鉛を用い、結着

剤にはPVDFを用いた。

【0069】次に、正極合剤を、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成した後、ロールプレス機を用いて所定の圧力で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0070】次に、負極を以下のようにして作製した。まず、フィラーとしての石炭系コークス100重量部に

10 バインダとしてのコールタール系ピッチ30重量部を加え、約100°Cで混合した後、プレス機により圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。続いて、この前駆体を1000°C以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を得た。さらに、この炭素成型体に、200°C以下で溶融させたコールタール系ピッチを含浸し、1000°C以下で熱処理する、ピッチ含浸/熱処理工程を数回繰り返したのち、不活性雰囲気中において280°Cで熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。その後、この黒鉛化成型体を粉碎分級し、粉末状とした。

20 【0071】得られた黒鉛化粉末についてX線回折法により構造解析を行ったところ、(002)面の面間隔は0.337nmであり、(002)面のC軸結晶子厚みは50.0nmであった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は2.23g/cm³であり、嵩密度は、0.98g/cm³であった。さらに、BET(Brunauer, Emmett, Teller)法により求めた比表面積は1.6m²/gであり、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が33.0μm、累積10%粒径が13.3μm、累積50%粒径が30.6μm、累積90%粒径が55.7μmであった。加えて、島津微量圧縮試験機(島津製作所製)を用いて求めた黒鉛化粒子の破壊強度は、平均値で7.1kgf/mm²であった。

【0072】黒鉛化粉末を得たのち、この黒鉛化粉末90重量部と、結着剤10重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはPVDFを用いた。

【0073】次に、負極合剤を溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成した後、ロールプレス機を用いて所定の圧力で圧縮成型することにより負極を作製した。

【0074】以上のようにして得られた正極と負極とセパレータとを、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層した状態で多数回巻回することにより、外径18mmの渦巻き型電極体を作製した。

【0075】ここで、セパレータとしては、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレン(P-E)からなるフィルムAと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンからなるフィルムBとの2層よりなるセパレータを

用いた。すなわち、このセパレータにおいては、フィルムAが低空隙率層に該当し、フィルムBが高空隙率層に該当し、当該低空隙率層と高空隙率層との空隙率に対する低空隙率層の空隙率の割合(A/B)は、百分率で88.9%とされている。また、セパレータの厚みに対する低空隙率層、すなわちフィルムAの厚みの比は16.7%とされている。

【0076】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに渦巻き型電極体を収納し、さらに渦巻き型電極体の上に絶縁板を載置した。

【0077】そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着し、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0078】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、LiPF₆とエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを、重量比で10:40:50として調製したものを用いた。

【0079】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC素子、並びに電池蓋を固定して電池内の気密性を保持させ、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0080】<サンプル2>サンプル2では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率41%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0081】<サンプル3>サンプル3では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率42%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0082】<サンプル4>サンプル4では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率37%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0083】<サンプル5>サンプル5では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率30%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル

1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。【0084】<サンプル6>サンプル6では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率25%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0085】<サンプル7>サンプル7では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率20%、厚み5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0086】<サンプル8>サンプル8では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み10μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み20μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0087】<サンプル9>サンプル9では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み15μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み15μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0088】<サンプル10>サンプル10では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み16.5μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み13.5μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0089】<サンプル11>サンプル11では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み3μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み27μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0090】<サンプル12>サンプル12では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚み2μmの微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1μm、空隙率45%、厚み28μmの微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0091】<サンプル13>サンプル13では、セパレータとして、平均孔径0.1μm、空隙率40%、厚

み1. 5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み28.5 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0092】<サンプル14>サンプル14では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み29 μm の微多孔性ポリエチレンにポリフッ化ビニリデンを1 μm の厚みで塗布、乾燥させたものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。ここで、ポリフッ化ビニリデンの空隙率は、4.0%であった。

【0093】<サンプル15>サンプル15では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み29.4 μm の微多孔性ポリエチレンにポリフッ化ビニリデンを0.6 μm の厚みで塗布、乾燥させたものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。ここで、ポリフッ化ビニリデンの空隙率は、4.0%であった。

【0094】<サンプル16>サンプル16では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み20 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.7%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンとの3層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0095】<サンプル17>サンプル17では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み12.5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み12.5 μm の微多孔性ポリエチレンとの3層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0096】<サンプル18>サンプル18では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み5 μm の微多孔性ポリプロピレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み20 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.7%、厚み5 μm の微多孔性ポリプロピレンとの3層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0097】<サンプル19>サンプル19では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.7%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0098】<サンプル20>サンプル20では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率5.5%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0099】<サンプル21>サンプル21では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率6.0%、厚み15 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0100】<サンプル22>サンプル22では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み30 μm の微多孔性ポリエチレンのみからなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0101】<サンプル23>サンプル23では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.3%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み25 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0102】<サンプル24>サンプル24では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率1.7%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み25 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0103】<サンプル25>サンプル25では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率1.3%、厚み5 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み25 μm の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0104】<サンプル26>サンプル26では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.5%、厚み20 μm の微多孔性ポリエチレンにポリフッ化ビニリデンを0.2 μm の厚みで塗布、乾燥させたものを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。ここで、ポリフッ化ビニリデンの空隙率は、4.0%であった。

【0105】<サンプル27>サンプル27では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率4.0%、厚み18 μm の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1

μm 、空隙率40%、厚み $12\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0106】<サンプル28>サンプル28では、セパレータとして、平均孔径0.1 μm 、空隙率40%、厚み $15\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径0.1 μm 、空隙率65%、厚み $15\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンとの2層よりなるセパレータを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0107】以上のようにして作製したサンプル1～サンプル28の円筒型非水電解質二次電池について以下のようにして過充電試験を行い、非水電解質二次電池の充電安全性を評価した。過充電安全性は、電池表面の最高到達温度により評価した。

【0108】また、以下のようにして充放電試験を行い、非水電解質二次電池の低温特性を評価した。

【0109】過充電試験

過充電試験は、各電池の電池表面に熱電対を貼り付け、 23°C 雰囲気中で、上限電圧18V、電流1.6A、充

電時間4時間の条件で定電流定電圧充電を行い、非水電解質二次電池表面の最高到達温度（以下、過充電時最高到達温度と呼ぶ。）を測定することにより行った。その結果をサンプルの作製条件とともに表1及び表2に示す。

【0110】低温特性試験

低温特性試験は、まず、各電池に対して、 23°C に設定した恒温槽中で、上限電圧4.2V、電流1A、充電時間3時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、0.8

10 Aの定電流放電を終止電圧3.0Vまで行った。その後、上限電圧4.2V、電流1A、充電時間3時間の条件で定電流定電圧充電を行った。さらに、 -20°C に設定した恒温槽中に3時間放置した後、 -20°C に設定した恒温槽中で0.8Aの定電流放電を終止電圧3.0Vまで行った。そして、 23°C 雰囲気中における放電容量及び -20°C における放電容量を、それぞれ、 23°C 電池容量及び -20°C 電池容量とした。その結果を表2に併せて示す。

【0111】

【表1】

	1層目 厚み (μm)	2層目 厚み (μm)	3層目 厚み (μm)	1層目 平均孔径 (μm)	2層目 平均孔径 (μm)	3層目 平均孔径 (μm)	1層目 空隙率 (%)	2層目 空隙率 (%)	3層目 空隙率 (%)	1層目 低空隙率 材料 組合	2層目 低空隙率 材料 組合	3層目 低空隙率 材料 組合
サンブル1	5	25	0	0.12	0.2	—	40	45	—	88	17	PE
サンブル2	5	25	0	0.14	0.2	—	41	45	—	91	17	PE
サンブル3	5	25	0	0.15	0.2	—	42	45	—	93	17	PE
サンブル4	5	25	0	0.1	0.2	—	37	45	—	82	17	PE
サンブル5	5	25	0	0.06	0.2	—	30	45	—	67	17	PE
サンブル6	5	25	0	0.04	0.2	—	25	45	—	56	17	PE
サンブル7	5	25	0	0.03	0.2	—	20	45	—	44	17	PE
サンブル8	10	20	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	33	PE
サンブル9	15	15	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	50	PE
サンブル10	16.5	13.5	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	65	PE
サンブル11	3	27	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	10	PE
サンブル12	2	28	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	7	PE
サンブル13	1.5	28.5	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	5	PE
サンブル14	1	29	0	0.12	0.15	—	40	45	—	89	3.3	PvDF
サンブル15	0.6	28.4	0	0.12	0.15	—	40	45	—	89	2	PvDF
サンブル16	5	20	5	0.12	0.2	0.3	40	45	47	69	17	PE
サンブル17	12.5	5	12.5	0.12	0.12	0.2	45	40	45	89	17	PE
サンブル18	5	20	5	0.12	0.2	0.3	40	45	47	89	17	PP
サンブル19	15	15	0	0.12	0.3	—	40	47	—	65	50	PE
サンブル20	15	15	0	0.12	0.5	—	40	55	—	73	50	PE
サンブル21	15	15	0	0.12	1	—	40	60	—	67	50	PE
サンブル22	—	30	—	—	0.2	—	—	45	—	100	—	PE
サンブル23	5	25	0	0.17	0.2	—	43	45	—	96	17	PE
サンブル24	5	25	0	0.02	0.2	—	17	45	—	38	17	PE
サンブル25	5	25	0	0.01	0.2	—	13	45	—	29	17	PE
サンブル26	0.2	29.8	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	1	PvDF
サンブル27	18	12	0	0.12	0.2	—	40	45	—	89	60	PE
サンブル28	15	15	0	0.12	1.7	—	40	65	—	82	50	PE

【0112】

【表2】

	過充電時 最高温度 (°C)	23°C 電池容量 (mAh)	-20°C 電池容量 (mAh)
サンプル1	90	1601	599
サンプル2	93	1601	602
サンプル3	95	1600	601
サンプル4	86	1602	597
サンプル5	85	1599	590
サンプル6	72	1601	585
サンプル7	70	1600	579
サンプル8	85	1600	592
サンプル9	80	1601	590
サンプル10	77	1600	590
サンプル11	93	1602	600
サンプル12	95	1602	600
サンプル13	96	1602	602
サンプル14	99	1600	600
サンプル15	110	1600	602
サンプル16	85	1600	605
サンプル17	88	1601	601
サンプル18	82	1601	608
サンプル19	85	1601	610
サンプル20	92	1599	650
サンプル21	98	1601	701
サンプル22	115	1600	600
サンプル23	102	1602	600
サンプル24	87	1598	520
サンプル25	64	1600	382
サンプル26	114	1601	600
サンプル27	75	1600	501
サンプル28	116	1600	750

【0113】表2より、サンプル1～サンプル7とサンプル22とを比較すると、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いたサンプル1～サンプル7は、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量は共に実用に十分な良好な値を示していることが判る。

【0114】それに対して、1層のみからなるセパレータを用いたサンプル22では、-20°C電池容量に関しては、良好な値が得られているが、過充電時最高到達温度に関しては、良好な値が得られなかったことが判る。

【0115】以上のことより、セパレータとして、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いることにより、過充電安全性及び低温特性に優れた非水電解質二次電池を実現できることが判る。

【0116】また、サンプル1～サンプル7、サンプル23、サンプル24及びサンプル25を比較することにより、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、2層のうち空隙率の低い層（以下、低空隙率層と呼ぶ。）と空隙率の高い層（以下、高空隙率層と呼ぶ。）の空隙率比が4.4%～9.3%の範囲であるサンプル1～サンプル7では、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量は共に実用に十分な良好な値を示していることが判る。

【0117】それに対して、空隙率比が3.8%、2.9%

又は9.6%とされたサンプル23～サンプル25では、過充電時最高到達温度又は-20°C電池容量のいずれかが実用に十分な良好な値が得られなかったことが判る。

【0118】以上のことより、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、空隙率比を4.4%～9.3%の範囲とすることにより、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量を共に実用に十分な良好な値を得る、すなわち、非水電解質二次電池の過充電安全性及び低温特性を確実に両立可能であることが判る。したがって、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、低空隙率層と高空隙率層との空隙比は、4.4%～9.3%の範囲とすることが好ましいといえる。

【0119】また、サンプル8～サンプル15、サンプル26及びサンプル27を比較することにより異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、低空隙率層の厚みがセパレータ全体の厚みの2%～5.5%の範囲であるサンプル8～サンプル15は、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量は共に実用に十分な良好な値を示していることが判る。

【0120】それに対して、低空隙率層の厚みがセパレータ全体の厚みの1%及び6.0%の範囲とされたサンプル26及びサンプル27では、過充電時最高到達温度又は-20°C電池容量のどちらかが実用に十分な良好な値が得られなかったことが判る。

【0121】以上のことより、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、低空隙率層の厚みをセパレータ全体の厚みの2%～5.5%の範囲とすることにより、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量を共に実用に十分な良好な値を得る、すなわち、非水電解質二次電池の過充電安全性及び低温特性を確実に両立可能であることが判る。

【0122】したがって、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合において、低空隙率層の厚みは、セパレータ全体の厚みの2%～5.5%の範囲とすることが好ましいといえる。

【0123】また、サンプル9、サンプル19～サンプル21、及びサンプル28を比較することにより、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、高空隙率層の空隙率が4.5%～6.0%の範囲とされたサンプル9及びサンプル19～サンプル21は、過充電時最高到達温度及び-20°C電池容量は共に実用に十分な良好な値を示していることが判る。

【0124】それに対して、高空隙率層の空隙率が6.5%とされたサンプル29は、-20°C電池容量に関して

は、実用に十分な良好な値を得られているが、過充電時最高到達温度に関しては、実用に十分な良好な値が得られなかつたことが判る。

【0125】以上のことより、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合においても、高空隙率層の空隙率を45%～60%の範囲とすることにより、過充電時最高到達温度及び-20℃電池容量を共に実用に十分な良好な値を得る、すなわち、非水電解質二次電池の過充電安全性及び低温特性を確実に両立可能であることが判る。したがつて、セパレータとして異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合に、高空隙率層の空隙率は、45%～60%の範囲とすることが好ましいといえる。

【0126】また、サンプル16及びサンプル18より異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する3層からなるセパレータを用いた場合においても、2層の場合と同様に過充電安全性及び低温特性に優れた非水電解質二次電池を実現できることが判る。

【0127】また、サンプル1～サンプル14及びサンプル15より、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合において、高空隙率層と低空隙率層とを同一材料で構成した場合も、異なる材料で構成した場合も共に過充電安全性及び低温特性に優れた非水電解質二次電池を実現できることが判る。

【0128】そして、サンプル14及びサンプル15より、異なる平均孔径の微多孔及び異なる空隙率を有する2層からなるセパレータを用いた場合において、低空隙率層が高空隙率層にポリフッ化ビニリデンを塗布、乾燥することにより形成された場合においても、過充電安全性及び低温特性に優れた非水電解質二次電池を実現できることが判る。

【0129】

【発明の効果】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解質とセパレータとを備え、上記セパレータは、微多孔を有する多孔質材料からなる層が複数積層してなり、当該多孔質材料からなる層のうち少なくとも2層の空隙率が異なるとともに、当該空隙率の異なる層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径よりも大とされてなるものである。

【0130】以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池では、セパレータを構成する層のうち、最も空隙率の高い層の微多孔平均孔径が大きくされているため、充放電時の正極、負極間のイオン伝導性を良好なものとなり、低温特性に優れたものとされる。また、セパレータを構成する層のうち最も空隙率の低い層の微多孔平均孔径が小さくされていることより、過充電され、非水電解質二次電池の内部温度が上昇した場合においても微多孔を短時間に閉塞することができるため、優れたシャットダウン効果を発揮でき、過充電安全性に優れたものとされる。

【0131】これにより、本発明に係る非水電解質二次電池は、優れた過充電安全性及び優れた低温特性とを兼ね備えた非水電解質二次電池とされる。

【0132】したがつて、本発明によれば、良好な低温特性と過充電安全性を両立した非水電解質二次電池を提供することが可能とされる。

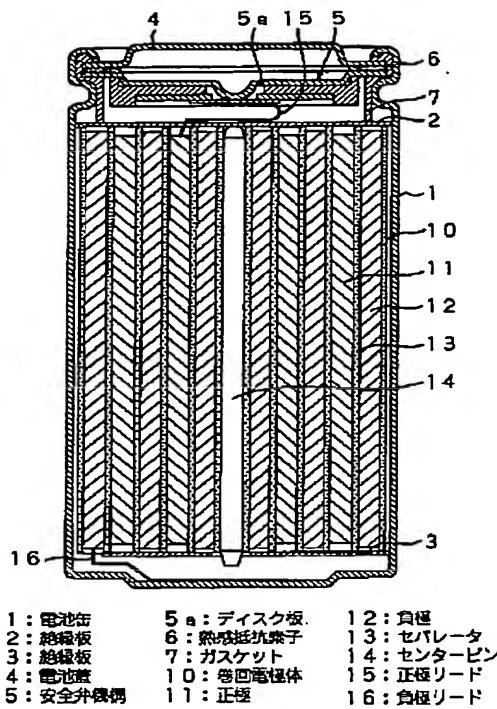
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

30 1 電池缶、2 絶縁板、3 絶縁板、4 電池蓋、5 安全弁機構、5a ディスク板、6 熱感抵抗素子、7 ガスケット、10 卷回電極体、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 センターピン、15 正極リード、16 負極リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 永峰 政幸
 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
 一福島株式会社内

F ターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC02 CC04 EE04
 HH02
 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL06 AL12
 AL16 AM03 AM04 AM05 AM07
 AM16 BJ02 CJ02 CJ22 DJ04
 DJ12 DJ13 EJ12 HJ09